

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315037

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

C07C 5/10
 B01J 27/13
 C07C 13/18
 C07C213/08
 C07C215/42
 C07C215/70
 // C07B 61/00

(21)Application number : 11-041620

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : ALBACH ROLF WILLIAM DR
 JAUTELAT MANFRED

(30)Priority

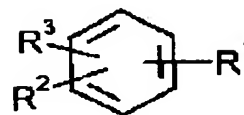
Priority number : 98 19807995 Priority date : 26.02.1998 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF SIX-MEMBERED CARBOCYCLIC RING

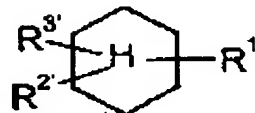
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in high yield by performing a hydrogenation in the presence of an excess of hydrogen using an aromatic compound, a colloidal hydrogenation catalyst and an auxiliary or the like in a reaction system comprising an immiscible phase of liquids dispersed with elemental hydrogen at a specific temperature and specific pressure.

SOLUTION: This compound of formula II (R1 to R3' are each the same as R1 to R3, respectively) is obtained by performing a hydrogenation in the presence of hydrogen at 100-2,000 wt.% of the stoichiometrically necessary amount in a reaction system consisting of two-liquid immiscible phase dispersed with elemental hydrogen at 50-180° C and 1-400 bar, namely, 1st phase formed of an aromatic compound of formula I (R1 to R3 are each H, a 1-18C alkyl-, 3-8C cycloalkyl or the like) and, optionally, a water-immiscible solvent and 2nd phase composed of water, a colloiddally dispersed hydrogenation catalyst [hydrogenation-active group Ib and group VIII metal (e.g. Pd, Ru)] and an auxiliary for stabilizing the colloidal catalyst.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

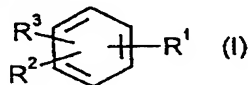
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

が達成されにすぎない。Tetrahedron Letters 1983, 4139-42によると、置換されたベンゼンの場合、水素化は非常に悪い結果となる。WO 96/08462は脱アミノ化を妨げると言われているLiOHの存在下、Ru/Al₂O₃触媒上で水素を用いて芳香族アミンをシクロヘキシルアミンに接触水素化する方法を開示しており、反応媒体は水-含有水-混和性有機溶媒である。

【0004】この度、2つの非混和性液相中で一方に反応混合物及び他方にコロイド形態の水素化触媒を配置し、異なる相中に配置された触媒を用いて対応する芳香*



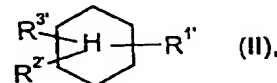
【式中、R¹、R²及びR³は互いに独立して水素、直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₈-アルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状C₂-C₁₈-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₈-アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル、フルオロ、シアノ、-(C₆-C₄-アルカンジイル)-COO-(C₆-C₄-アルキル)、-(C₂-C₄-アルケンジイル)-COO-(C₆-C₄-アルキル)、-(C₆-C₄-アルカンジイル)-(C₆-C₁₂-アリール)、-O-CO-(C₁-C₁₈-アルキル)、-O-(C₆-C₁₂-アリール)、-CO-(C₁-C₁₈-アルキル)、-CO-(C₆-C₁₂-アリール)、-S-(C₆-C₁₂-アリール)、-NH-(C₁-C₁₈-アルキル)、-N(C₁-C₁₈-アルキル)(C₁-C₄-アルキル)、-NH-(C₆-C₁₂-アリール)、-N(C₆-C₁₂-アリール)(C₁-C₄-アルキル)又は-P(X)₂(Y)₂(Z)₂であり、ここでX、Y及びZは互いに独立してフェニル又はC₁-C₄-アルキルであり、Y及びZはさらにそして互いに独立してOR⁴もしくはNR⁴であることができ、ここでR⁴はフェニル、C₁-C₄-アルコキシ又はC₁-C₄-アルキルであり、NR⁴はピペリジノであることもでき、Y及びZは一緒になって-O-CH₂CH₂-O-であることもでき、括弧内の表現は二重結合している酸素を示し、mはゼロ、1又は2であり、n、q及びrは互いに独立してゼロ又は1であり、m+n+q+rの合計はリンの原子価に対応し、ここでアリール成分はC₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル又はこれらの混合物により1-もしくは2置換されていることができ、ここでさらに、基R¹、R²及びR³の2つはそれらが隣接していれば、一緒になって縮合ベンゼン又は1,2-ナフタレンもしくは2,3-ナフタレン系の基、トリメチレン、テトラメチレンもしくはプロパンジイルであることができ、そのそれぞれは上記のアリール成分のように置換されていることができ、R^{1'}、R^{2'}及びR^{3'}

* 族化合物を環水素化することにより6員環炭素環を製造し得ることが見いだされた。本発明の方法はバッチ式で芳香族化合物の環水素化を行うために非常に適しているが、当業者に既知のミキサー/セトラ法(mixer/settler procedure)で連続的にそれを行うこともできる。

【0005】本発明は、式(I)の芳香族化合物の環水素化による式(II)の6員環炭素環の製造法に関するもので、

【0006】

【化2】



R^{1'}は互いに独立してR¹、R²及びR³の場合に定義した通りであり、但しR¹、R²及びR³におけるオレフィン系不飽和成分は対応する飽和成分を形成することができ、ニトロはアミノを形成することができ、COはCHOH又はCH₂を形成することができ、シアノはアミノメチルを形成することができる]

50~180℃及び1バール~400バールで、元素水素が分散された2つの液体の非混和性相から成る反応系において、第1相は芳香族化合物及び必要なら水-非混和性溶媒により形成され、第2相は水及びそこにコロイド状に分散された水素化触媒としての元素の周期表(Mendeleev)の第Ib及びVIII族からの水素化-活性金属及びコロイド触媒の安定化のための助剤から成り、化学量論的必要量の100~2000%の水素の存在下で水素化を行なうことを特徴とする方法である。

【0007】直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₈-アルキルの例はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、異性体ペンチル類、ヘキシル類、ヘプチル類、オクチル類、デシル類、ドデシル類、ヘキサデシル類及びオクタデシル類である。直鎖状もしくは分枝鎖状C₂-C₁₈-アルケニルは、オレフィン性二重結合が存在するように対応するアルキルから誘導され；二重結合は内部にあっても末端にあっても良い。直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₈-アルコキシは、アルキルがエーテル酸素原子を介して結合するように対応するアルキルから誘導される。

【0008】好ましい条件の場合、アルキル及びアルコキシは1~12個の炭素原子を有し、アルケニルは2~12個の炭素原子を有する。特に好ましい条件の場合、アルキル及びアルコキシは1~4個の炭素原子を有し、特に好ましい場合、アルケニルは2~4個の炭素原子を有する。

【0009】シクロアルキルの例はシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチル-シクロペンチル

ル、ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルである。シクロアルキルは好ましくはシクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシルである。

【0010】基 C_0-C_4 -アルカンジイルはスペーサー基であり、従って2価である。しかしそれは単結合に退化する(degenerate)ことができ、それは C_0 。(炭素原子なし)という表現により特徴付けられている。全く同様に、基 C_0-C_4 -アルキルはエステル基のアルコール部分であり、ここで C_0 の場合エステル基は酸性水素原子に(炭素原子なし)退化する。かくして基 $-(C_0-C_4$ -アルカンジイル)- $COO-$ (C_0-C_4 -アルキル)は、2つの括弧内の用語が C_0 を含む場合、非エステル化カルボキシル基- $COOH$ であることができる。両方の括弧が C_0 を含む場合、これは芳香族化合物(I)の環に結合する吉草酸のブチルエステルである。中間の(in between)同族の置換基は当業者に既知である。

【0011】基 $-(C_1-C_4$ -アルケンジイル)- $COO-$ (C_0-C_4 -アルキル)は例えば C_2 -アルケンジイルの場合、ケイ皮酸又はそのエステルを含み、この基の他の同族体は当業者に既知である。

【0012】基 $-(C_0-C_4$ -アルカンジイル)-(C_6-C_{12} -アリール)のそれぞれの置換基は、 C_0 の場合、間隔のないアリール置換基、例えばフェニル、ナフチル又はピナフチルであり、及び C_1 の場合例えばベンジル、 C_2 の場合例えば β -フェニルエチルなどを含む。基 $-O-(C_6-C_{12}$ -アリール)及び $-S-(C_6-C_{12}$ -アリール)は例えばフェノキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ及び対応するチオ類似体を含む。

【0013】置換基 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ示されているアルキル又はアリール基を含有する第1級もしくは第2級アミノ基であることもできる。

【0014】 R^1 、 R^2 及び R^3 はフェニルもしくはアルキルホスフィン又はそれから誘導されるホスフィンオキシドであることもできる。

【0015】置換基中に存在するアリール成分は C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル又はそれらの混合物により1もしくは2置換されていることもできる。

【0016】上記の縮合系の場合、ナフタレン(ベンゾ縮合)が芳香族化合物として得られ、類似の方法でインダン系、テトラヒドロナフタレン系又はインデン系が得られる。該系に導くこれらの縮合部分は上記のアリール成分と同様に置換されていることもできる。

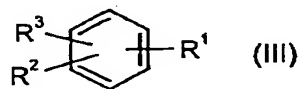
【0017】6員環炭素環(II)の置換基、すなわち $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 及び $R^{3'}$ は、芳香族環の水素化に際し同時にやはり水素化される置換基が、対応する水素化化学種に転換されるという点で R^1 、 R^2 及び R^3 と異なるに

すぎない。例えばオレフィン系不飽和部分が対応する飽和部分に転換することが出来、かくして例えばケイ皮酸は β -フェニルプロピオン酸に転換され得る。さらにニトロ基はアミノ基に、カルボニル基はメチレン基にそしてシアノ基はアミノメチルに転換することができる。ニトロ基のアミノ基への転換の場合あるいはアミノ基がすでに存在する場合、環水素化及び同時に起こるニトロ基の水素化はアミノ基における別の反応及びジシクロヘキシルアミンの生成を伴い得る。この反応は中間体を介して、例えばシクロヘキセニルアミン、シクロヘキシルイミン又はN-フェニルシクロヘキシルアミンを介して既知の方法で起こり得る。そのような中間体及びそれらのさらなる反応は当業者に既知である。

【0018】好ましくは、式

【0019】

【化3】

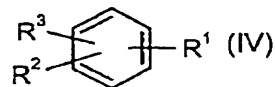


【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに独立して水素、直鎖状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{10} -アルキル、 C_3- 、 C_4- もしくは C_6 -シクロアルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{10} -アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル、 $-(C_0-C_4$ -アルカンジイル)- $COO-$ (C_0-C_4 -アルキル)、 $-CH=CH-COO-$ (C_0-C_4 -アルキル)、 $-(C_0-C_4$ -アルカンジイル)-フェニル、 $-O$ -フェニル、 $-S$ -フェニル、 $-NH-(C_1-C_{10}$ -アルキル)、 $-N(C_1-C_{10}$ -アルキル)(C_1-C_4 -アルキル)、 $-NH$ -フェニル又は $-N-(フェニル)(C_1-C_4$ -アルキル)であり、フェニル成分は C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル又はこれらの混合物により1もしくは2置換されていることができ、ここでさらに、基 R^1 、 R^2 及び R^3 の2つはそれらが隣接していれば、縮合ベンゼン系の基と一緒にってトリメチレン又はテトラメチレンであることができ、そのそれぞれは上記のフェニル成分のように置換されていることができる]の芳香族化合物が用いられる。

【0020】特に好ましくは本発明の方法において式

【0021】

【化4】



【式中、 R^1 は上記に定義した通りであり、 R^2 は水素、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、アミノ、ニトロ又はヒドロキシルであり、 R^3 は水素、 C_1-C_4 -アルキル又は C_1-C_4 -アルコキシであり、さらにここで基 R^2 及び R^3 はそれらが隣接していれば、縮合ベンゼン系の基と一緒にってトリメチレン又はテトラメチ

レンであることができ、そのそれぞれは R^1 のフェニル成分のように置換されていることができる]の芳香族化合物が用いられる。

【0022】本発明により用いることができる芳香族化合物の例は：ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、バルミチルベンゼン、ステアリルベンゼン、クメン、シクロプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、スチレン、ブチルベンゼン、ドデセニルベンゼン、アニソール、フェニルエチルエーテル、フェニルブチルエーテル、フェニルステアリルエーテル、アニリン、フェニレンジアミン、ニトロベンゼン、ジニトロトルエン、フェノール、レゾルシノール、ピロカテコール、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、ベンゾニトリル、ジシアノベンゼン、安息香酸、安息香酸メチル、安息香酸ブチル、フェニル酢酸、フェニル酢酸メチル、 β -フェニルプロピオン酸、 β -フェニルプロピオン酸メチル、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ブチル、ビフェニル、ジフェニルメタン、1,2-ジフェニルエタン、2,2-ジフェニルプロパン、ビスフェノールA、ベンゾフェノン、アセトフェノン、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、酪酸フェニル、ジフェニルエーテル、ナフチルフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ステアリルアニリン、N-ステアリル-N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N-ナフチルアニリン、N-メチルジフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルメチルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンオキシド、フェニルメチルホスフィンオキシド（又はその互変異性体 $C_6H_5-P(CH_3)_2-OH$ ）、フェニルジビペリジノホスフィン、フェニルジメトキシホスフィンオキシド、P-フェニル-1-ホスファ-2,5-ジオキサシクロペンタン、2,4-ジニトロトルエン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,6-ジニトロトルエン及び2,4'-ジアミノジフェニルメタンである。

【0023】それらから生成する6員環炭素環は当業者に既知であり、上記の説明を参照して明確に分類することができる。

【0024】本発明の方法は、2つの液体の非混和性相から成る反応系で行われることを特徴としている。これらの2相の第1は反応の経過中に生成する炭素環状化合物と混合された水素化されるべき芳香族化合物により形成される。結局それは本発明の方法に適しており、それ自身が液体6員環炭素環を生成する主に液状の芳香族化合物である。しかし本発明の方法は、適当な水素化-不活性溶媒が用いられれば、固体状芳香族化合物にも適している。この目的のために用いることができる溶媒は、第2の本質的に水性の相と非混和性であるか又は無視し

得る程度にしか混和性を示さないものでなければならぬ。この型の好適な溶媒は、例えば C_1-C_{12} -アルカン又は C_3-C_8 -シクロアルカン、例えばペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、ベンジン留分及び他の炭化水素混合物である。他の好適な溶媒は、水と限られた混和性しか示さない炭素数が5~10の高級アルコール、例えば直鎖状もしくは分枝鎖状ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール又はデカノールである。

10 【0025】他の好適な溶媒は、本発明による条件下で超臨界状態にあることもできる CO_2 、エーテル類、例えばジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン及び又ハロゲンアルカン類、例えばメチレンクロリド又はジクロロエタン又は過フッ化もしくは>90%フッ化アルカンである。そのような溶媒を用いる場合、その量は水素化されるべき芳香族化合物の重量に基づいて10~1000重量%、好ましくは20~500重量%である。

20 【0026】反応系の第2相は本質的に水及びそこにコロイド状に分散された水素化触媒としての水素化-活性金属から成る。第2相はコロイド状に分散された水素化-活性金属の安定化に適した物質も含む。

【0027】本発明の方法に適しており、コロイド状に分散することができる水素化-活性金属は例えば元素の周期表(Mendeleev)の第Ib及びVIII族からの金属である。指摘することができる特定の代表例は：銀、金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金、イリジウム、好ましくはパラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金及びニッケルである。これらの金属は個別に又はその2つもしくはそれ以上の混合物として用いることができる。好ましい混合物はPd/Ru、Pd/Rh、Ni/Ru及びNi/Rhである。そのような2成分混合物の場合、そこに存在する金属の重量比は99:1~1:99である。個別の又は混合物としての水素化-活性金属は反応系全体において、反応の開始時において水素化されるべき芳香族化合物が水素化-活性金属のg-原子当たり50~5000モル存在するような量で存在する。本発明の方法のさらに別の実施態様の場合、水素化-活性金属の1~50原子-%を元素状態もしくはイオン状態の錫で置き換えることができる。

50 【0028】本発明の方法は50~100℃、好ましくは60~80℃の温度及び1~400バール、好ましくは10~400バール、そして特に20~150バールの圧力下で行われる。反応系上の圧力は存在する元素水素又は水素と不活性ガスの混合物により保持され、そのような不活性ガスは例えば窒素、アルゴン、ネオン又はそれらの2種もしくはそれ以上の混合物である。それぞれの場合、存在する水素の量は上記の水素化に化学量論的に必要な H_2 の量の100~2000%、好ましくは

150~1500%、特に好ましくは200~1000%である。

【0029】水相におけるコロイド状に分散された水素化-活性金属の安定化のために、この水相はさらに安定剤、例えばイオン性及びカチオン性界面活性剤、両親媒性界面活性剤、例えばベタイン及びスルホベタインならびに両親媒性糖界面活性剤ならびに非イオン性界面活性剤、例えば脂肪族アルコール及びモノエステル化炭水化物を含むポリアルキレンエーテル類、より成る群からの界面活性剤を含む。そのような界面活性剤は当業者に既知である。

【0030】他の添加剤は塩基性塩、例えばLiOH、 Li_2CO_3 、NaOH、酢酸Na、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウムなどである。

【0031】本発明の方法はバッチ式で又は連続的に行うことができる。バッチ式方法は、無酸素条件下で混合もしくは攪拌装置を有するオートクレープにおいて、第1相（基質を有する有機相）及び第2相（コロイド状に分散された金属を有する水相）から成る反応混合物に、水素又は H_2 /不活性ガス混合物を選ばれた反応圧力下で加え、混合物を選ばれた反応温度に加熱することを含む。水素は、それが消費されると同じ速度で補っても（be topped up）良く、別の場合高い水素圧で反応を開始し、圧力がそれ以上低下しないことが観察されたときに反応を終了してもよく、圧力は上記の圧力範囲内に保持される。反応系の2相を混合又は攪拌することにより、存在する水素化用水素がその中に分散される。連続法の場合、2つの液相を適当な反応器、例えば管状反応器、オーバーフロー攪拌タンク反応器又はタンク反応器のバッテリー（battery of tank reactors）において向流又は並流（concurrent）で通過させても良く、1つ又はそれ以上の位置で加えられた水素が同様に分散される。反応が完了したら、例えば単に2相を静置する（settle）ことによって2相を分離する。有機相を通常の分離手段、例えば蒸留、結晶化又は調製クロマトグラフィーに供し、生成物を単離し、完全に反応しなかった出発原料を回収する。コロイド状に分散された金属性水素化触媒がその中に存在する水相は、本発明の方法のさらなるバッチにリサイクルすることができる。

【0032】

【実施例】I. 水素化-活性コロイドの製造

実施例1

887mgのPdCl₂（5ミリモル）、0.37gの Li_2CO_3 （5ミリモル）及び6.71gの式 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_9\text{SO}_3^-$ のスルホベタイン（SB12、20ミリモル）を、 O_2 が除去されている0.11の水中で、室温にて3時間、中に水素を通過させながら攪拌した。黒い溶液が生成した。回転蒸発器上で溶液から水を除去し、黒いワックスを得た。空気中で1週

間の後、このワックスはまだ完全に水中に可溶性であった。電子顕微鏡は非常に微細に分散されたコロイドを示した。より高い倍率において、寸法が2~5nmの一次粒子を見ることができ；Pd：Cl：Sに関する原子比は約1：0.4：2であった。

【0033】実施例2

546mgのNiBr₂（2.5ミリモル）、0.185gの Li_2CO_3 （2.5ミリモル）及び3.36gの実施例1の場合と同じSB12（10.5ミリモル）を100mlの O_2 -非含有水中に懸濁させた。1時間かけてその中に水素を通過させると、それは黄色から淡い緑色へと色が変化した。56.7mgのNaBH₄（1.5ミリモル）を分割して加えた。すると溶液は1分以内に激しく発泡しながら黒く変化した。この溶液を攪拌しながらさらに2時間反応させ、アリコート（aliquot）を水素化に用いた。

【0034】実施例3

0.56gの酢酸Pd（2.5ミリモル）を10mlのトルエン中に導入した。そこに0.35mlの濃HNO₃（5ミリモル）を加えた。1時間後、回転蒸発器上でトルエンのほとんどを除去した。残留物を100mlの水（アルゴンで飽和）中に取り、そこに666mgのRhCl₃（2.5ミリモル）及び実施例1の場合と同じであるがN原子上にC-アルキル鎖を有するのみのスルホベタイン（SB8）6.71gを加えた。この溶液に0.19gのNaBH₄を分割して加え；反応を完了させ、混合物をさらに3時間攪拌した。電子顕微鏡は非常に密集した中心の網目（network of highly compacted centers）及びもっと淡い凝集物領域（paler agglomerate regions）を示した（Rh：Pd原子比は両方の領域において約1であった）。より高い倍率において、架橋された領域で一次粒子を見ることができた。

【0035】実施例4

0.56gの酢酸Pd（2.5ミリモル）を0.35mlの濃HNO₃（5ミリモル）を含有する10mlのトルエン中で1時間攪拌した。次いで回転蒸発器上でトルエンのほとんどを除去した。残留物を100mlの水（アルゴンで飽和）中に取り、666mgのRhCl₃（2.5ミリモル）及び6gのポリオキシエチレンラウリルエーテル（5ミリモル）を加えた。0.19gのNaBH₄を分割して加えた。反応を完了させるために、混合物をさらに3時間攪拌し、黒い溶液を得た。

【0036】実施例5

444mgのPdCl₂（2.5ミリモル）、654mgのRuCl₃（2.5ミリモル）、369mgの Li_2CO_3 （5ミリモル）及び6.71gの実施例1からのスルホベタイン（20ミリモル）を室温において、水素雰囲気下に、100mlの水（アルゴンで飽和）中に加え攪拌した。これは黒い溶液を得、それは濾過すると非常に少量の沈降物しか生じなかった。電子顕微鏡は非常

に密集した中心の網目(Ru:Pdが約2及びRu:Pdが約0.3の両方)ならびにより低い凝集物領域(Ru:Pdは約1)を示した。より高い倍率において、4~5nmの寸法及び約1のRu:Pd原子比を有する一次粒子を容易に見ることができたが、10~20nmの寸法を有する多くの三連双晶(trilling)も見ることができた。

【0037】11. 水素化

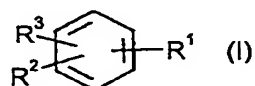
実施例6

36mlのイソプロピルベンゼン(クメン)及び25.8mlの実施例5からのコロイド溶液(0.05モル/1、1.29ミリモル)を0.11のステンレススチールオートクレープ中で150℃及び60バールのH₂圧において15時間攪拌した。GCMS(EI)は99.5%のイソプロピルシクロヘキサンを示した。

【0038】実施例7

36mlのクメン及び25.8mlの実施例6で用いた触媒ゾルを0.11のステンレススチールオートクレープ中で100℃及び60バールのH₂圧において15時間攪拌した。圧力を開放した後、有機相をメチレンクロライドで希釈し、分離した。¹H-NMR及びGCMS(EI)の両方は100%の生成イソプロピルシクロヘキサンを示した。分離された水相に36mlのクメンを加え、混合物を100℃及び60バールのH₂圧において15時間攪拌した。圧力を開放した後、有機相をメチレンクロライドで希釈し、分離した。¹H-NMRスペクトルは再び100%のイソプロピルシクロヘキサンを示した。

【0039】実施例8



【式中、R¹、R²及びR³は互いに独立して水素、直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₀-アルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状C₂-C₁₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状C₁-C₁₀-アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル、フルオロ、シアノ、-(C₆-C₄-アルカンジイル)-COO-(C₆-C₄-アルキル)、-(C₆-C₄-アルケンジイル)-COO-(C₆-C₄-アルキル)、-(C₆-C₄-アルカンジイル)-(C₆-C₁₂-アリール)、-O-CO-(C₁-C₁₀-アルキル)、-O-(C₆-C₁₂-アリール)、-CO-(C₁-C₁₀-アルキル)、-CO-(C₆-C₁₂-アリール)、-S-(C₆-C₁₂-アリール)、-NH-(C₁-C₁₀-アルキル)、-N(C₁-C₁₀-アルキル)(C₁-C₄-アルキル)、-NH-(C₆-C₁₂-アリール)、-N(C₆-C₁₂-アリール)(C₁-C₄-アルキル)又は-P(X)₂(Y)₂(Z)₂(=O)₂であり、ここでX、Y及びZは互い

* 22.9mlのベンゼン及び25.6mlの実施例6で用いた触媒ゾル(0.05モル/1、1.29ミリモル)を0.11のステンレススチールオートクレープ中で、100℃及び60バールのH₂圧において15時間攪拌した。圧力を開放した後、混合物をデカンテーションし、99.89%(GC)の純度を有するシクロヘキサンが得られた。水相の97.4%を回収した。

【0040】実施例9

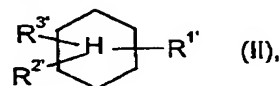
5.1gの4,4'-ジアミノジフェニルメタンを25mlの1-ペンタノール中に溶解した。実施例5におけると同様の5.12mlの触媒ゾルをそこに加え、反応混合物を0.11のオートクレープ中で、100℃及び60バールのH₂圧において15時間水素化した。100%の転換率において、32.1%の選択率で4,4'-ジアミノビスシクロヘキシルメタン及び12.4%の選択率で部分的にしか環水素化されない4-(4'-アミノシクロヘキシル)-アニリンが得られた。明らかに水の存在の故のNH₂-OH交換の結果として、4-アミノ-4'-ヒドロキシビスシクロヘキシル(45.3%の選択率)及び4-(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)-アニリン(4.2%の選択率)も見られた。100%選択率への残りは副生成物から成っていた。

【0041】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0042】1. 式(I)の芳香族化合物の環水素化による式(II)の6員環炭素環の製造法であり、

【0043】

【化5】



に独立してフェニル又はC₁-C₄-アルキルであり、Y及びZはさらにそして互いに独立してOR⁴もしくはNR⁴であることができ、ここでR⁴はフェニル、C₁-C₄-アルコキシ又はC₁-C₄-アルキルであり、NR⁴はピペリジノであることもでき、Y及びZは一緒になって-O-CH₂CH₂-O-であることもでき、括弧内の表現は二重結合している酸素を示し、mはゼロ、1又は2であり、n、q及びrは互いに独立してゼロ又は1であり、m+n+q+rの合計はリンの原子価に対応し、ここでアリール成分はC₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル又はこれらの混合物により1-もしくは2置換されていることができ、ここでさらに、基R¹、R²及びR³の2つはそれらが隣接していれば、一緒になって縮合ベンゼン又は1,2-ナフタレンもしくは2,3-ナフタレン系の基、トリメチレン、テトラメチレンもしくはプロパンジイルであることができ、そのそれぞれは上記のアリール成分の

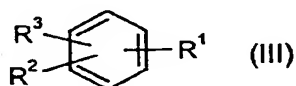
ように置換されていることができ、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 及び $R^{3'}$ は互いに独立して R^1 、 R^2 及び R^3 の場合に定義した通りであり、但し R^1 、 R^2 及び R^3 におけるオレフィン系不飽和成分は対応する飽和成分を形成することができ、ニトロはアミノを形成することができ、COはCH OH又は CH_2 を形成することができ、シアノはアミノメチルを形成することができる]

50~180℃及び1バール~400バールで、元素水素が分散された2つの液体の非混和性相から成る反応系において、第1相は芳香族化合物及び必要なら水-非混和性溶媒により形成され、第2相は水及びそこにコロイド状に分散された水素化触媒としての元素の周期表(Mendeleev)の第Ib及びVIII族からの水素化-活性金属及びコロイド触媒の安定化のための助剤から成り、化学量論的必要量の100~2000%の水素の存在下で水素化を行なうことを特徴とする方法。

[0044] 2. 式

[0045]

[化6]

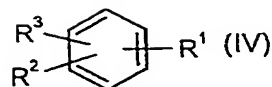


[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに独立して水素、直鎖状もしくは分枝鎖状 C_1 - C_{12} -アルキル、 C_1 -、 C_2 -もしくは C_6 -シクロアルキル、直鎖状もしくは分枝鎖状 C_1 - C_{12} -アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル、-(C_6 - C_4 -アルカンジイル)- COO -(C_6 - C_4 -アルキル)、- $CH=CH-COO$ -(C_6 - C_4 -アルキル)、-(C_6 - C_4 -アルカンジイル)-フェニル、-O-フェニル、-S-フェニル、-NH-(C_1 - C_{12} -アルキル)、-N(C_1 - C_{12} -アルキル)(C_1 - C_4 -アルキル)、-NH-フェニル又は-N-(フェニル)(C_1 - C_4 -アルキル)であり、フェニル成分は C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、アミノ、ニトロ、ヒドロキシル又はこれらの混合物により1-もしくは2置換されていることができ、ここでさらに、基 R^1 、 R^2 及び R^3 の2つはそれらが隣接していれば、縮合ベンゼン系の基と一緒になってトリメチレン又はテトラメチレンであることができ、そのそれぞれは上記のフェニル成分のように置換されていることができる]の芳香族化合物を用いることを特徴とする上記1項に記載の方法。

[0046] 3. 式

[0047]

[化7]



[式中、 R^1 は上記2項で定義した通りであり、 R^2 は水素、 C_1 - C_4 -アルキル、 C_1 - C_4 -アルコキシ、アミノ、ニトロ又はヒドロキシルであり、 R^3 は水素、 C_1 - C_4 -アルキル又は C_1 - C_4 -アルコキシであり、さらにここで基 R^2 及び R^3 はそれらが隣接していれば、縮合ベンゼン系の基と一緒になってトリメチレン又はテトラメチレンであることができ、そのそれぞれは R^1 のフェニル成分のように置換されていることができる]の芳香族化合物を用いることを特徴とする上記2項に記載の方法。

[0048] 4. 水素化を60~80℃で行うことを特徴とする上記1~3項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0049] 5. 水素化を10~400バール、好ましくは20~150バールの圧力で行うことを特徴とする上記1~4項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0050] 6. 水素化に化学量論的に必要な量の150~1500%、好ましくは200~1000%の水素の存在下で行うことを特徴とする上記1~5項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0051] 7. 水素化触媒としてのコロイド状に分散された金属がPd、Ru、Rh、Pt、Ni、Pd/Ru、Pd/Rh、Ni/Ru及びNi/Rhより成る群からの単一金属又は金属の組み合わせであることを特徴とする上記1~6項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0052] 8. 水素化-活性金属の1~50原子-%が金属形態もしくはイオン形態の錫により置き換えられていることを特徴とする上記1~7項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0053] 9. 水素化されるべき芳香族化合物を有する第1相の形成に溶媒が必要な場合、 C_1 - C_{12} -アルカン、 C_1 - C_6 -シクロアルカン、 C_1 - C_{10} -アルコール、 CO_2 、開鎖及び環状 C_1 - C_6 -エーテル及びメチレンクロライドより成る群からの溶媒を芳香族化合物の重量に基づいて10~1000重量%の量で用いることを特徴とする上記1~8項の1つ又はそれ以上に記載の方法。

[0054] 10. 用いる溶媒の量が芳香族化合物の重量に基づいて20~500重量%であることを特徴とする上記9項に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 215/70

C 0 7 C 215/70

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**